Ueber die Condensation der drei isomeren B-Methylhydrozimmtsäuren zu den entsprechenden Methylhydrindone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

verfasst und einer

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

George Young

aus Edinburgh.

München.

Buchdruckerei von M. Ernst.

1891.

Ueber die Condensation der drei isomeren B-Methylhydrozimmtsäuren zu den entsprechenden Methylhydrindone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

verfasst und einer

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

George Young

aus Edinburgh.

München.

Buchdruckerei von M. Ernst.

1891.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. v. Miller, für die mir bei meiner Arbeit erteilten wertvollen Ratschläge und für das mir im reichsten Masse bezeugte Wohlwollen meinen tiefgefühltesten Dank auszusprechen.

Zugleich erlaube ich mir Herrn Dr. J. Ploechl, Privatdocent an der kgl. technischen Hochschule, für die freundliche und bereitwillige Unterstützung verbindlichst zu danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0233

Ueber die Condensation der drei isomeren B-Methylhydrozimmtsäuren zu den entsprechenden Methylhydrindone.

W. v. Miller und Rohde[1]) haben gezeigt, welche Bedingungen erfüllt sein müssen, damit die Hydrozimmtsäure, beziehungsweise ihre Derivate zur Indonbildung befähigt seien. Die Hydrozimmtsäure selbst eignet sich hiezu nicht, sie muss vielmehr in geeigneter Weise substituirt sein, wenn sie sich zu Indonderivate condensiren soll.

Wenn beispielsweise die Hydrozimmtsäure in der α Stelle der Seitenkette einen Substituenten hat, wie etwa ein Methyl oder Phenyl, so findet die gewünschte Condensation statt! Fehlt ein solcher Substituent in der Seitenkette, so muss der Benzolkern durch ein Element oder Radical substituirt sein. Das Merkwürdige hiebei ist, dass die Amidogruppe bei dieser Säure kein geeigneter Substituent ist, während er bei den substituirten Hydrozimmtaldehyden sich als ein einzig passender Substituent erweist, um die Indonbildung zu ermöglichen. Dagegen eignen sich hier als Substituenten die Halogene, Cl und Br und auch die Alkyle, wie beispielsweise Methyl.

So gibt die m-Methylhydrozimmtsäure, wie ich schon in einer vorläufigen Notiz[2]) angedeutet habe, bei

[1]) Berl. Ber. XXIII p. 1887.

[2]) Berl. Ber. XXIII p. 1897.

der Condensation mit Schwefelsäure das entsprechende Methylhydrindon. Aber auch die Para-Methylhydrozimmtsäure[1]) liefert Indon; so dass bei Säuren der Substituent nicht wie bei den Aldehyden an die Metastellung gebunden ist. Die nachfolgende beschriebene Untersuchung hat aber gezeigt, dass auch Orthomethylhydrozimmtsäure in Indon übergeht, so dass bei den Hydrozimmtsäuren die Substituiren des Benzolkerns durch Methyl an einer beliebigen Stelle stattgefunden haben kann, um die so substituirte Hydrozimmtsäure zu Indonbildung zu befähigen.

Metamethylhydrindon.

Darstelllung des m-Toluylaldehyds.

Der m-Toluylaldehyd wurde zuerst von Bornemann[2]) nach der Etard'schen Reaction[3]) durch Einwirkung von Chromylchlorid auf m-Xylol dargestellt. Das Chromylchlorid soll sich in diesem Falle, wie bei andern Homologen der Benzolreihe, nach der Gleichung

$$R.CH_3 + 2\ CrO_2Cl_2 = R.CH(CrCl_2O_2H)_2$$

anlagern, und bei Zersetzung der entstandenen Verbindung mit Wasser, den entsprechenden Aldehyd liefern.

Zu einem Gemisch von 35 gr über Natrium getrockneten m-Xylol und 230 gr sorgfältig getrockneten Schwefelkohlenstoff wurde eine Lösung von 100 gr Chromylchlorid in 670 gr Schwefelkohlenstoff, unter fortwährend Umschütteln, nach und nach hinzugefügt.

---

[1]) Berl. Ber. XXIII p. 1897.

[2]) Berl. Ber. XVII p. 1462.

[3]) Ann. Ch. [5] 22 p. 218.

Die Temperatur wurde durch Wasserkühlung möglichst constant gehalten. Erwärmung war nur bei Zugabe von grösseren Mengen Chromylchlorid zu beobachten. Während der Reaction schied sich ein chocoladebrauner Niederschlag aus. Die Zugabe des Chromylchlorids nahm circa 1 Stunde in Anspruch. Nach 12stündigem Stehen des Reactionsgemisches hatte sich der erwähnte braune Niederschlag schon abgesetzt und die darüber stehende Flüssigkeit war schwach braunroth gefärbt.

Der Niederschlag wurde abgesaugt und noch feucht in Wasser eingetragen, wobei eine heftig zu Thränen reizende, jedenfalls sehr flüchtige Substanz auftritt, und zwar um so mehr, je feuchter der Niederschlag war. Der Zerfall der Chromyl-chloridaldehyd-Verbindung mit Wasser erfolgt sehr leicht unter Abspaltung eines gelbbraunen Oeles. Um die freiwerdende Chromsäure unschädlich zu machen, leitete ich Schwefeligesäure bis zur Sättigung ein. Der Aldehyd wurde mit Wasserdampf übergetrieben und aus dem Destillat mit Aether ausgeschüttelt.

Zur Reinigung des Aldehyds wurde die concentrirte ätherische Lösung mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt. Die ausgeschiedene Doppelverbindung wurde abgesaugt und mit kohlensaurer Natrium-Lösung zersetzt. Nach Abdestillirung des Aldehydes mit Wasserdampf wurde er mit Aether ausgezogen und nach dem Trocknen über $CaCl_2$ fractionirt.

Der in dieser Weise dargestellte Aldehyd oxydirt sich leicht beim Stehen an der Luft zu m-Toluylsäure, die nach Reinigung durch Sublimation bei 109 bis 110° schmilzt.

Condensation zu m-Methylzimmtsäure.

Den m-Toluylaldehyd condensirte ich nach der Perkin'schen Reaction. 4 Theile m-Toluylaldehyd, 3 Theile essigsaures Natrium und 12 Theile Essigsäureanhydrid wurden 8 bis 10 Stunden in einem Kölbchen auf 150° erhitzt. Nach Verdünnung mit Wasser wurde der nicht in Reaction getretene Aldehyd mit Wasserdampf abdestillirt, wobei erhebliche Mengen zurückgewonnen wurden, welche von Neuem zur Condensation Verwendung fanden. Die beim Erkalten des Destillationsrückstandes ausgefallene, mit Harz ungereinigte Säure wurde abgesaugt und mit kohlensaurer Natrium-Lösung ausgezogen. Die durch Filtration von Harz gereinigte Säure wurde mit Salzsäure ausgefällt.

Die so erhaltene Säure, nach Umcrystallisiren aus Ligroïn, schmilzt bei 111,5° und ihre Eigenschaften stimmen mit den von Bornemann[1]) angegebenen überein.

Reduction der m-Methylzimmtsäure.

Die m-Methylzimmtsäure reducirte ich durch Natriumamalgam in wässeriger Lösung. Die mit Salzsäure ausgeschiedene Säure stellte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn feine weisse Nadeln dar, die bei 42—43° schmolzen.

Dieselbe Säure wurde früher von Müller[2]) in der nämlichen Weise dargestellt. Dieser erhielt sie in weissen Flocken vom Schmelzpunkt 40°.

Analyse:

0,1263 gr Substanz gab 0,3377 gr CO_2 + 0,0855 gr H_2O

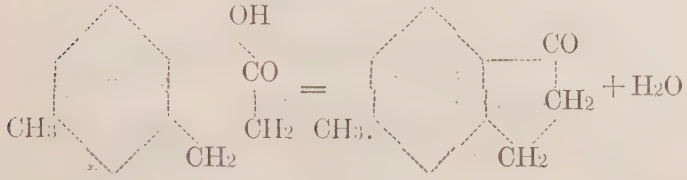
Berechnet für $C_6H_4.CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$		Gefunden
C	73,17 pCt.	72,92 pCt.
H	7,32 „	7,52 „

[1]) Berl. Ber. XVII p. 1462.

[2]) Berl. Ber. XX p. 1214.

Diese Säure will auch Effront[1]) dargestellt haben. Er erhielt durch Oxydation von Isobutyltoluol mittelst Salpetersäure ein Product mit Schmelzpunkt 125°, dessen Analyse mit der für eine Methylhydrozimmtsäure nöthigen Zahlen übereinstimmte. Durch dieselbe Oxydation erhielten später Kelbe und Pfeiffer[2]) m-Isobutylbenzolsäure, die bei 127° schmolz. Die Methylhydrozimmtsäure von Effront scheint mit dem Product von Kelbe und Pfeiffer identisch zu sein.

Condensation von m-Methylhydrozimmtsäure zu m-Methylhydrindon.



1 Theil m-Methylhydrozimmtsäure wurde in die 15fache Menge heisser concentrirter Schwefelsäure möglichst rasch und unter Umrühren eingetragen. Die geeignetste Temperatur für die Condensation liegt bei circa 190°, wobei ich eine Ausbeute von ca. 38% bekommen habe. Um eine tiefergehende Zersetzung des entstandenen Products durch die heisse Schwefelsäure möglichst zu vermeiden, wurde dieselbe sofort auf in kleine Stückchen zerschlagenes Eis gegossen; die Temperatur sinkt hierbei weit unter 0°. Das Condensationsproduct lässt sich sehr leicht mit Wasserdampf übertreiben, und scheidet sich theilweise aus dem Destillat in voluminösen weissen Flocken ab.

[1]) Berl. Ber. XVII p. 2330.
[2]) Berl. Ber. XIX p. 1726.

Aus der wässerigen Lösung wurden durch Extrahiren mit Aether noch erhebliche Quantitäten gewonnen.

Das aus Ligroïn mehrmals umkrystallisirte m-Methylhydrindon stellt lange weisse Nadeln dar, deren Schmelzpunkt bei 59° liegt. Es ist in allen üblichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich. Es hat den charakteristischen Hydrindongeruch, ist sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf und sublimirt in weissen Nadeln. Dass die Condensation resp. Wasserabspaltung im Sinne obiger Gleichung stattfindet, wurde durch die bei der Oxydation erhaltene Methylphtalsäure festgestellt, wie weiter unten gezeigt werden soll.

Analyse:

0,1378 gr Substanz gab 0,4141 gr CO_2 und 0,0851 gr H_2O.

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_3 . CH_3 . (CH_2\,CH_2\,CO)$		
C	82,19 pCt.	81,88 pCt.
H	6,85 „	6,87 „

m-Methylhydrindon-Phenylhydrazon.

Diese Substanz habe ich nach Hausmann dargestellt. 0,6 gr m-Methylhydrindon wurde mit 0,5 gr Phenylhydrazin in einem Kolben auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit. Aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisirt, fällt die Verbindung in sehr feinen weissen Nadeln, die bei 97° unter Zersetzung schmelzen, aus. Um die Substanz rein zu erhalten, musste bei möglichstem Lichtabschluss gearbeitet werden; dem Licht ausgesetzt, färbten sich die Nadeln bald roth.

Analyse:

0,1352 gr Substanz gab 14,9 C.C.N bei 20° C und 723 mm

	Berechnet	Gefunden
für $C_{10}H_{10} : N_2HC_6H_5$		
N :	11,86 pCt.	12,11 pCt.

Paramethylhydrindon.

Darstellung des p-Toluylaldehyds.

Den p-Toluylaldehyd stellte ich in analoger Weise wie den m-Toluylaldehyd, nämlich durch Einwirkung von Chlormylchlorid auf Paraxylol dar. Durch Stehen an der Luft wurde der so erhaltene Aldehyd ziemlich rasch zu der entsprechenden p-Toluylsäure oxydirt, die durch Sublimation gereinigt bei 179° schmilzt.

Condensation des para-Toluylaldehyds zu p-Methylzimmtsäure.

4 Theile p-Toluylaldehyd, 3 Theile essigsaures Natrium und 12 Theile Essigsäureanhydrid wurden 8—10 Stunden am Rückflusskühler auf 150° erhitzt.

Die Säure ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, in heissem Alkohol und Benzol leicht, im Petroläther fast unlöslich und wurde beim Umkrystallisiren aus Benzol in feinen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 195,5° erhalten.

Analyse:

0,1886 gr Substanz gab 0,5120 gr CO_2 und 0,1060 gr H_2O

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_4 . CH_3 . CH . CH . CO_2H$		
C	74,07 pCt.	74,07 pCt.
H	6,17 „	6,24 „

Diese Säure ist auch von Kröber[1]) dargestellt. Er gibt den Schmelzpunkt zu 197° an.

Reduction der p-Methylzimmtsäure.

Ich reducirte die p-Methylzimmtsäure mittelst Jodwasserstoff und Phosphor. 1 Theil p-Methylzimmtsäure und 1 Theil rother Phosphor wurden mit 10 Theilen Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,7) 2 Stunden lang

[1]) Berl. Ber. XXIII 1033.

gekocht, dann mit Wasser verdünnt und nach dem Erkalten filtrirt. Die auf dem Filter gesammelte Rohsäure wurde mit Soda in Lösung gebracht und durch Filtration von Phosphor befreit. Die durch Versetzen des Filtrates mit Salzsäure ausgefällte Säure war leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Petroläther. Aus Ligroïn wurde sie nach wiederholtem Umkrystallisiren in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 116° erhalten.

Analyse:

0,1407 gr Substanz gab 0,3765 gr CO_2 und 0,0950 gr H_2O

Berechnet für $C_6H_4 . CH_3 . CH_2 . CH_2 . CO_2H$		Gefunden
C	73,17	72,97 pCt.
H	7,32	7,50 „

Diese Säure ist schon mehrfach in der Literatur erwähnt worden. v. Gerichten[1]) glaubt dieselbe durch Oxydation von β Chlorcymol und Eliminirung des Chlors mittelst Natriumamalgam erhalten zu haben. Er beschreibt dieselbe als eine bei 103° schmelzende Säure.

Richter und Schüchner[2]) hielten eine durch Oxydation ihres vermeintlichen p-Methylhydrozimmtaldehydes beim Stehen an der Luft erhaltene Säure, ohne weitere Bestätigung, für p-Methylhydrozimmtsäure, während v. Miller und Rohde[3]) diesen Körper für p-Methylhydrotropasäure halten.

Ganz kürzlich hat endlich Kröber[4]) diese Säure aus p-Methylzimmtsäure mittelst Natriumamalgam dargestellt und dafür einen Schmelzpunkt von 120° gefunden.

---

[1]) v. Gerichten, Ber. XI, 1719.
[2]) Ber. XVII, 1931.
[3]) Berl. Ber. XXIII, p. 1076.
[4]) Berl. Ber. XXIII, p. 1026.

Paramethylhydrozimmtaldehyd.

3 Theile des getrockneten Kalksalzes der p-Methylhydrozimmtsäure wurden mit 2 Theilen ameisensaurem Kalk zusammengerieben und das Gemisch der trocknen Destillation unterworfen. Das Destillat wurde in Aether gelöst und zur Reinigung mit Natriumbisulfit behandelt. Der Aldehyd zeigte alle die charakteristischen Hydrozimmtaldehyd-Reactionen. Er gab mit Schwefligesäure-Fucsin-Lösung eine violette, und mit concentrirter Schwefelsäure eine tiefbraunrothe Farbe, die beim Verdünnen in carmin und violett überging. In Ammoniaksilber-Lösung bildet der Aldehyd einen schönen Silberspiegel. Der Siedepunkt liegt ungefähr bei 230°. Der Luft ausgesetzt oxydirt sich der Aldehyd äusserst leicht zu der entsprechenden Paramethylhydrozimmtsäure, die aus Ligroïn umcrystallisirt bei 116° schmolz.

Richter und Schüchner[1]) glauben durch Einwirkung von Chromylchlorid auf Paracymol diesen p-Methylhydrozimmtaldehyd erhalten zu haben. Ihr Körper zeigte die Aldehydreactionen, wurde aber nicht leicht an der Luft oxydirt, sondern erst „nach längerem, mehrmonatlichem Stehen des Aldehydes an der Luft scheidet sich eine krystallinische Säure ab.“ v. Miller und Rohde[2]) haben gezeigt, dass der Aldehyd von Richter und Schüchner nicht der p-Methylhydrozimmtaldehyd, sondern p-Methylhydratropaaldehyd ist.

---

[1]) Berl. Ber. XVII p. 1931.

[2]) Berl. Ber. XXIII p. 1077.

Condensation der p-Methylhydrozimmtsäure zu p-Methylhydrindon.

Dieselbe wurde in der analogen Weise wie bei der Meta-Verbindung vorgenommen. Die beste Ausbeute an p-Methylhydrindon erzielt man bei einer Reactionstemperatur von 165°, wobei man eine Ausbeute von circa 15% bekommen kann.

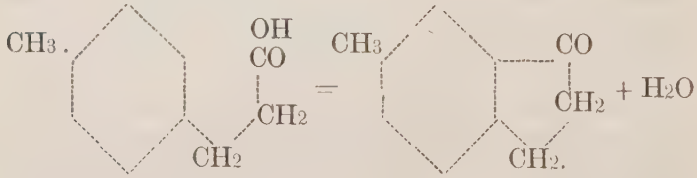
Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Ligroïn erhält man das Product in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 63°.

Analyse:

0,0783 gr Substanz gab 0,2355 gr CO_2 und 0,0494 gr H_2O

Berechnet für $C_6.H_3.CH_3.(CH_2.CH_2.CO)$		Gefunden
C	82,19 pCt.	82,02 pCt.
H	6,85 „	7,02 „

Den erhaltenen Zahlen zufolge liegt also ein Methylhydrindon vor, das aus der p-Methylhydrozimmtsäure durch Abspaltung eines Molecules Wasser nach der Gleichung



entstanden ist.

Das p-Methylhydrindon ist sehr leicht löslich in allen üblichen Lösungsmitteln und selbst kaltes Wasser nimmt dasselbe in nicht unbeträchtlicher Menge auf. Es hat einen eigenthümlichen pfeffermünzartigen Geruch, der für die Hydrindone sehr charakteristisch ist. Mit Wasserdampf verflüchtigt es sich sehr leicht und sublimirt in blendend weissen Nadeln.

Paramethylhydrindon-Phenylhydrazin.

1.1 gr p-Methylhydrindon wurde mit 0.9 gr Phenylhydrazin längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten. Aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisirt stellte die Verbindung feine weisse Nadeln, die bei 133° unter Zersetzung schmolz, und dem Licht ausgesetzt sich bald roth färbten.

Analyse:

0,1540 gr Substanz gab 16,9 CCN bei 21°C und 729 mm

Berechnet für $C_{10}.H_{10}.N_2H.C_6H_5$	Gefunden
N 11,86 pCt.	12,08 pCt.

Orthomethylhydrindon.

Orthotoluylaldehyd.

Der o-Toluylaldehyd wurde in analoger Weise wie die respectiven Aldehyde der Meta- und Para-Reihe aus Orthoxylol durch Einwirkung von Chromylchlorid gewonnen.

Der Aldehyd wurde beim Stehen an der Luft rasch oxydirt. Die durch Sublimation gereinigte o-Toluylsäure schmilzt bei 102°.

Orthomethylzimmtsäure.

Zuerst wurde dieselbe durch die Perkin'sche Reaction gewonnen. Wie bei Para- und Meta-Verbindungen war auch hier die Ausbeute ziemlich schlecht.

Zu viel besseren Resultaten bin ich bei Anwendung des neuen Claisen'schen[1]) Verfahren gelangt.

10 gr in Kohlensaurestrom fractionirter Aldehyd wurden unter möglichst guter Kühlung zu einem

[1]) Berl. Ber. XXIII. p. 976

Gemisch von 2 gr Natrium (1 Atom Natrium auf 1 Molecul Aldehyd) und überschüssigen Essigaether allmählig gebracht. Nachdem das Natrium verschwunden, wurde das Gemisch einige Zeit stehen gelassen, die berechnete Menge Eisessig (1 Molecul Eisessig auf 1 Atom Natrium) zugegeben, und die Lösung sofort mit Wasser verdünnt. Nach Trennung der Aether-Schicht wurde sie mit etwas Soda-Lösung gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet.

Der Aether wurde auf dem Wasserbade abdestillirt und der Ester rectificirt, wobei er zwischen 250° und 275° destillirte.

Der Ester wurde mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol weggetrieben, der Rückstand in Wasser gelöst und die Säure mit Salzsäure ausgefällt. Die Ausbeute betrug 11 gr an bei 169° schmelzender reiner Methylzimmtsäure.

Diese Säure war schon nach der Perkin'schen Reaction von Kröber[1]) dargestellt worden. Die Eigenschaften meiner Säure stimmen mit der von ihm angegebenen überein.

Reduction der Orthomethylzimmtsäure.

Dieselbe wurde mit Natriumamalgam in wässriger Lösung gemacht. Die Lösung wurde während der Reaction möglichst neutral gehalten durch Einleitung eines Kohlensäure-Stromes. Die mit Salzsäure ausgefallene Säure zeigte nach dem Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 102°. Die Säure ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und leicht löslich in den anderen üblichen Lösungs-

[1]) Berl. Ber. XXIII p. 1029.

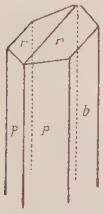
mitteln, und fällt wieder in Form von langen weissen Nadeln aus.

Analyse:

0,1183 gr Substanz gab 0,3165 gr Co_2 und 0,0787 gr H_2O

Berechnet für $C_6H_4.CH_3.CH_2.CH_2.CO_2.H$		Gefunden
C	73,17 pCt.	72,95 pCt.
H	7,32 „	7,39 „

Bei längerem Stehen der verdünnten alkoholischen Lösung erhielt ich Krystalle, welche Herr Prof. Dr. K. Haushofer zu messen die Güte hatte, und darüber folgende Mitteilung machte:



Orthomethylhydrozimmtsäure.
Krystallsystem monoklin.
Langgestreckte Prismen der Combination:
$\infty P(p)$, $\infty P\infty(b)$, $P\infty(r)$.
Gemessen:
r:r 155°6
p:p = 143°25
r:p = 113°4

Condensation von Orthomethylhydrozimmtsäure zu Orthomethylhydrindon.

10 gr o-Methylhydrozimmtsäure wurden in 150 gr heisse concentrirte Schwefelsäure eingetragen und die Mischung rasch auf Eis gegossen. Das entstandene Hydrindon wurde mit Wasserdampf destillirt. Es ging in weissen Flocken über. Aus Ligroïn krystallisirt es in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 95°. Die geeignetste Temperatur zur Condensation erwies sich bei 180—190°, wobei eine Ausbeute von circa 25 % gewonnen wurde.

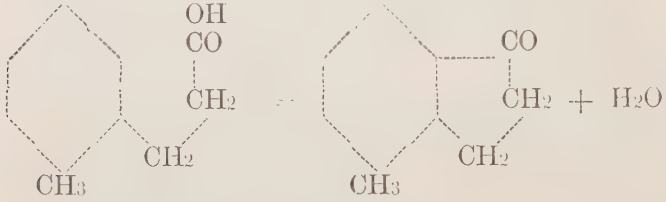
Das Product hat den für diese Hydrindone charakteristischen Geruch, ist sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf, sublimirt in weissen Nadeln und ist ziemlich leicht löslich in allen üblichen Lösungsmitteln.

Analyse:

0,1328 gr Substanz gab 0,3999 gr CO_2 und 0,0821 gr H_2O

Berechnet für $C_6H_3.CH_3.(CH_2.CH_2.CO)$		Gefunden
C	82,19 pCt.	82,12 pCt.
H	6,85 „	6,95 „

Die Condensation respective Wasserabspaltung muss im Sinne der Gleichung



stattgefunden haben.

Orthomethylhydrindon-Phenylhydrazon.

1,1 gr Orthomethylhydrindon wurde mit 1,0 gr Phenylhydrazin in einem Kolben auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit. Aus verdünntem Alkohol crystallisirt die Verbindung in sehr feinen weissen Nadeln, die bei 132° unter Zersetzung schmolzen.

Am Licht werden die Nadeln bald roth gefärbt.

Analyse:

0,1640 gr Substanz gab 18,2 C.C.N bei 21° C und 720 mm

Berechnet für $C_{10}H_{10}.N_2H_3.C_6H_5$	Gefunden
N 11,86 pCt.	12,02 pCt.

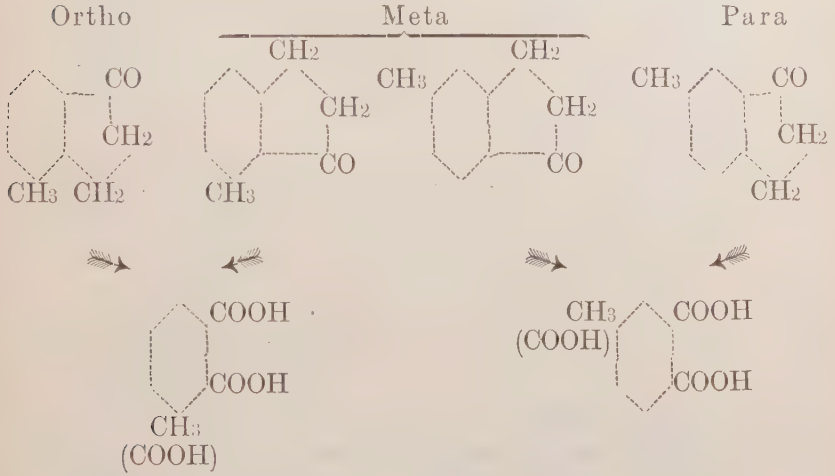
Oxydation der Methylhydrindone.

Durch Oxydation der drei Methylhydrindone konnte man der Theorie nach nur zu zwei Methylphtalsäuren beziehungsweise zu den zwei entsprechenden Tricarbonsäuren gelangen.

Das Oxydationsproduct des m-Methylhydrindons muss unter allen Umständen entweder mit dem

Oxydationsproduct des o-Methylhydrindons oder des p-Methylhydrindons identisch sein; vorausgesetzt, dass bei der Oxydation der drei Methylhydrindone die drei Methylgruppen gleichmässig entweder intact bleiben, oder in allen drei Fällen in Carboxyl übergehen.

Nachstehende Gleichung soll das Gesagte in Formeln wiedergeben.



Oxydation des Orthomethylhydrindons.

3 gr o-Methylhydrindon werden mit 12 gr concentrirter Salpetersäure und 36 gr Wasser am Rückflusskühler anderthalb Tage lang gekocht. Nach Beendigung der Reaction wurde die Flüssigkeit möglichst weit eingedampft, wobei im Rückstand eine gummiartige harzige Masse blieb, die nur nach längerem Stehen über Schwefelsäure und Aetzkalk fest wurde. Der Rückstand ergab mit Resorcin und Chlorzink eine prachtvolle Fluorescein-Reaction.

In seiner Mittheilung über die Hemimellithsäure gibt Baeyer[1]) an: „Es sublimirt also beim Erhitzen der Hemimellithsäure Benzoesäure, Phtalsäureanhydrid und eine schwerer schmelzbare Substanz."

Ein Theil des Rückstands wurde sublimirt. Dabei war kein Geruch von Benzoesäure nachzuweisen: die Bildung von Hemimellithsäure scheint soweit ausgeschlossen. Beim vorsichtigen Erhitzen der gumösen Säure findet Wasserabspaltung statt und gleichzeitig sublimirt das Anhydrid der entsprechenden Methylphtalsäure in schönen sehr langen weissen Nadeln, die bei 109 – 110° schmolzen.

Analyse:

I. 0,1845 gr Substanz gab 0,4580 gr CO_2 und 0,0655 gr H_2O

II. 0,1125 gr Substanz gab 0,2770 gr CO_2 und 0,0395 gr H_2O.

Berechnet für $C_6H_3CH_3\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O$		Gefunden	
		I.	II.
C	66,66 pCt.	67,15 —	67,15 pCt.
H	3,70 „	3,94 —	3,90 „

Das Anhydrid geht beim Kochen mit Alkalien unter Wasseraufnahme in die Säure über.

Die in dieser Weise gereinigte Säure ist in allen üblichen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich und fällt nur beim Verdunsten wieder aus als körnige weisse Krystalle, die unter dem Microscope als kurze Prismen erscheinen.

Versuche, verschiedene Salze aus der unreinen Säure darzustellen, hatten keinen Erfolg. Man erhielt meist häutige oder auch harzige Abscheidungen. Beim Eindampfen der concentrirten wässerigen Lösung der Säure auf dem Wasserbade zeigt sich am Rande der

[1]) Ann. Sp. VII 31.

Beim Uebersättigen der wässerigen Lösung der reinen Säure mit Ammoniak fiel beim Verdunsten das saure Ammoniak-Salz in krystallinischen Warzen aus.

Methylphtalimid (von der Säure — 1.2.3).

Das Phtalimid habe ich nach Aschau[1]) durch Einwirkung von Rhodanammonium auf die Säure dargestellt. Eine Mischung von gleichen Theilen Rhodanammonium und Methylphtalsäure wurde in einem Kolben auf dem Schwefelsäurebade erhitzt. Bei 120° tritt schon die Reaction ein. Die Temperatur wurde einige Minuten bei 150° gehalten. Bei Abkühlung erstarrt das Product zu einer gelblichen Masse, die aus verdünnter Essigsäure oder Benzol gereinigt werden kann. Sie stellt fast weisse, zu Krystallwarzen vereinigte Nadeln, die bei 183—184° schmelzen, dar.

Das Methylphtalimid ist ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Kalilauge und kochendem Benzol.

Die alkalische Lösung gibt mit Bariumchlorid einen weissen krystallinischen Niederschlag. Mit Salpetersäuresilber fällt aus der wässerigen Lösung das Silbersalz als ein weisser, flockiger Niederschlag.

Analyse:

0,1557 gr Subst. gab 12,5 CCN bei 21° C und 733 mm.

Berechnet für $CH_3 C_6 H_3 C_2 O_2 NH$	Gefunden
N = 8,69	8,82 pCt.

Oxydation des m-Methylhydrindon.

6½ gr m-Methylhydrindon wurde mit 25 gr concentrirter Salpetersäure und 75 gr Wasser am Rückflusskühler anderthalb Tage lang gekocht.

[1]) Berl. Ber. XIX pag. 1398.

Schale ein Anflug von Krystallen, welche dem äussern Ansehen nach ganz dem Anhydride glichen.

Diese Beobachtung führte nun zu einer bequemen Reinigung der Säure. Erhitzt man nämlich die concentrirte wässerige Lösung der Säure und leitet einen kräftigen Dampfstrom durch, so destillirt das sich bildende Anhydrid gut über und geht im Destillat wieder theilweise in die Säure über.

Das Destillat wurde filtrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung erstarrt die Säure zu einer strahlig crystallinischen Masse, die, auf poröse Teller gestrichen, ganz weiss erschien, und den Schmelzpunkt 144° unter Gasblasen-Entwickelung zeigte.

Analyse:

0,1375 gr Substanz gab 0,3030 gr CO_2 und 0,0575 gr H_2O

Berechnet für $C_6H_3CH_2(CO_2H)_2$		Gefunden
C	60,00 pCt.	60,09 pCt.
H	4,44 „	4,64 „

Salze der Methylphtalsäure

($CH_3.CO_2H.CO_2H$ = 1.2.3).

Versuche, verschiedene Salze aus der unreinen Säure mit der Aussicht dieselbe zu reinigen, waren mir nicht gelungen. Die Salze zeigten sich alle als sehr lösliche Verbindungen, die mir beim Eindampfen als amorphe Masse hinterblieben.

Durch Neutralisiren der concentrirten wässerigen Lösung der reinen Säure mit kohlensaurem Kalium und Zusatz von überschüssigem Alkohol fiel die Neutrale Kalisalz als ein weisser micro-krystallinischer Niederschlag aus, der in kaltem Wasser sehr leicht löslich war.

Die Flüssigkeit wurde eingedampft, mit Na_2CO_3 neutralisirt und mit sehr verdünnter Schwefelsäure angesauert und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde eingedampft und der Rückstand aus einem kleinen Retortchen destillirt. Unter Wasserabspaltung destillirt das Säureanhydrid in Oeltropfen, die im Hals des Retortchens zu sternförmigen Gruppen von Nadeln erstarren.

Das Anhydrid geht beim Kochen mit Alkalien nur langsam in die Säure über. Die alkalische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

Nach dem Verdampfen des Aethers erstarrt die Säure. Die reine weisse Säure zeigt als Schmelzpunkt 124°, bei welcher Temperatur die Abspaltung des Wassers schon anfängt.

Analyse:

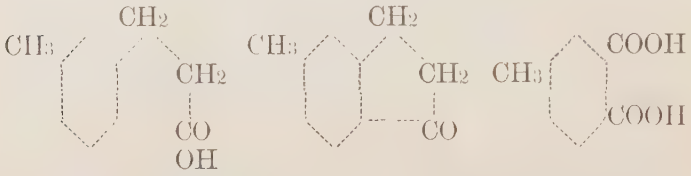
0,1330 gr Subst. gab 0,2955 gr CO_2 und 0,0550 gr H_2O.

	Berechnet für $C_6H_3CH_3(CO_2H)_2$	Gefunden
C	60,00	59,84 pCt.
H	4,44	4,59 „

Die Säure ist in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und fällt nur beim Verdunsten wieder aus. Mit Resorcin und Chlorzink ergab die Säure eine prachtvolle Fluorescein-Reaction.

Aus diesen Eigenschaften und den Zahlen der Analyse ergibt sich, dass eine Methylphtalsäure vorliegt, die mit der aus dem o-Methylhydrindon erhaltenen nicht identisch ist, erbleibt somit für diese nur mehr die theoretisch mögliche Form.

Dem zu Folge findet die Ringschliessung bei der Condensation von m-Methylhydrozimmtsäure zu m-Methylhydrindon in der zu der Methylgruppe befindlichen Para-Stellung statt



Methylphtalimid (von der Säure 1.3.4).

Dieses Methylphtalimid wurde in der gleichen Weise wie das Analoge dargestellt. Es ist in kochendem Wasser leicht löslich, ziemlich leicht löslich in Kalilauge, Alkohol und kochendem Benzol.

Das Barium-Salz wurde als ein weisser krystallinischer Niederschlag aus der alkalischen Lösung mit Chlorbarium ausgefällt. Aus der wässerigen Lösung fällt mit salpetersaures Silber ein weisser flockiger Niederschlag. Aus Benzol umkrystallisirt zeigte es den Schmelzpunkt 147°—148°.

Analyse:

0,1610 gr Substanz gab 13 CCN bei 23° C und 731 mm.

Berechnet für $C_6H_3.CH_3.C_2O_2NH$		Gefunden
N.	8,69	8,80 pCt

Oxydation des Paramethylhydrindons.

Bei der Oxydation des Paramethylhydrindons musste dieselbe Säure, wie bei der Oxydation des Metamethylhydrindons resultiren. Es wurde desshalb von einer genaueren Untersuchung des Oxydationsproducts des Paramethylhydrindons Abstand genommen, sondern

man begnügte sich, das Hydrindon mit Salpetersäure in wiederholt beschriebener Weise zu oxydiren, und die entstandene Säure durch die Fluorescein-Reaction als Phtalsäure zu agnosticiren, was in der That mit geringen Spuren des Oxydationsproducts gelang.